

DIALOG(R)File 347:JAPIO
(c) 2001 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

03506961 **Image available**
DIAMINOETHYLENE DERIVATIVE, ITS PRODUCTION AND INSECTICIDAL
COMPOSITION
THEREOF

PUB. NO.: 03-169861 [JP 3169861 A]
PUBLISHED: July 23, 1991 (19910723)
INVENTOR(s): UNEME HIDEKI
 MINAMIDA ISAO
 OKAUCHI TETSUO
APPLICANT(s): TAKEDA CHEM IND LTD [000293] (A Japanese Company or
 Corporation), JP (Japan)
APPL. NO.: 02-097363 [JP 9097363]
FILED: April 11, 1990 (19900411)

ABSTRACT

NEW MATERIAL: A diaminoethylene derivative expressed by formula I (R(sup 1) is heterocyclic group which may be substituted; R(sup 2), R(sup 3) and R(sup 4) are H, substitutive hydrocarbon group or substitutive heterocyclic group or R(sup 3) and R(sup 4), together with the adjacent nitrogen atom, represent cyclic amino; R(sup 5) is H, substitutive hydrocarbon group or substitutive heterocyclic group; (n) is 0 or 1; X is electron attractive group; Y is a group expressed by the formula OR(sup 6) (R(sup 6) is R(sup 5)), NR(sup 7)R(sup 8) (R(sup 7) and R(sup 8) are H, substitutive hydrocarbon group, etc.) or S(O)(sub m)R(sup 9) (R(sup 9) is substitutive hydrocarbon group or substitutive heterocyclic group; (m) is 0, 1 or 2)) or salts thereof.

EXAMPLE: 1-(N-(6-Chloro-3-pyridylmethyl)-N-methylamino)-3-dimethylamino-1-methylamino-2-nitropropene.

USE: Useful as an insecticide with low toxicity to humans, cattle, fishes and further to natural enemies.

PREPARATION: For example, a compound expressed by formula II is reacted with a compound expressed by formula III to afford the compound expressed by formula I.

⑤ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)7月23日

C 07 D 213/61
A 01 N 43/40

1 0 1

F

7019-4C

8930-4H

8930-4H

8930-4H

7019-4C

7431-4C

C 07 D 213/36

277/32

// C 07 D 521/00

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全16頁)

⑭ 発明の名称 ジアミノエチレン誘導体、その製造法及びその殺虫組成物

⑮ 特 願 平2-97363

⑯ 出 願 平2(1990)4月11日

優先権主張 ⑰ 平1(1989)4月14日 ⑱ 日本(JP) ⑲ 特願 平1-95580

⑳ 平1(1989)8月2日 ㉑ 日本(JP) ㉒ 特願 平1-201980

⑳ 発 明 者 采 女 英 樹 大阪府大阪市東淀川区瑞光1丁目6番31号 武田薬品瑞光
荘内

㉑ 発 明 者 南 田 勲 兵庫県川辺郡猪名川町伏見台2丁目5番地91

㉒ 発 明 者 岡 内 哲 夫 大阪府枚方市堤町10番11号

㉓ 出 願 人 武田薬品工業株式会社 大阪府大阪市中央区道修町2丁目3番6号

㉔ 代 理 人 弁理士 野河 信太郎

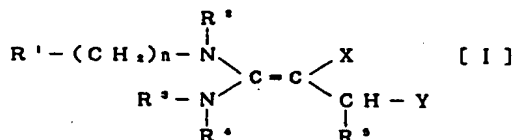
明 細 書

1. 発明の名称

ジアミノエチレン誘導体、その製造法及び
その殺虫組成物

2. 特許請求の範囲

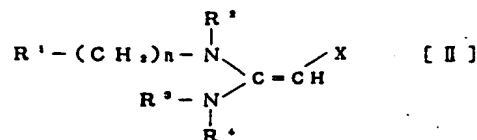
(1) 式:



[式中、R¹は置換されていてもよい複素環基を、R²、R³及びR⁴は同一または相異なり水素原子または置換されていてもよい炭化水素基を、あるいはR²とR³は一緒になって隣接窒素原子と共に環状アミノ基を、R⁴は水素原子、置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を、nは0または1を、Xは電子吸引基を、Yは式: -OR⁵(式中、R⁵は水素原子、置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示す。)、式: -NR⁶R⁷

(式中、R²及びR³は同一または相異なり水素原子または置換されていてもよい炭化水素基を、あるいはR²とR³は一緒になって隣接窒素原子と共に環状アミノ基を示す。)または式: -S(O)_mR⁸(式中、R⁸は置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を、mは0、1または2を示す。)で表わされる基を示す。]で表わされるジアミノエチレン誘導体またはその塩。

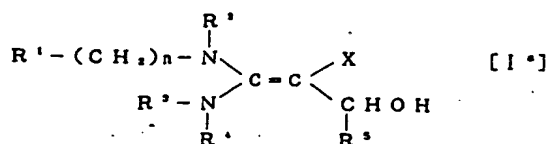
(2) (a) 式:



[式中の記号は請求項(1)記載と同意義を示す。]で表わされる化合物またはその塩と、式:



[式中、R⁸は請求項(1)記載と同意義を示す。]で表わされる化合物とを反応させて式:

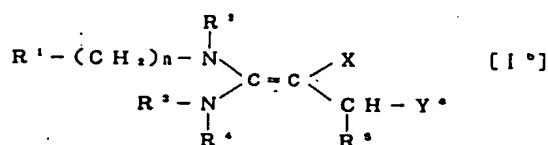


[式中の記号は前記と同意義を示す。]で表わされるジアミノエチレン誘導体またはその塩を製造するか、

(b) 前記式 [II] で表わされる化合物またはその塩と、前記式 [III] で表わされる化合物と、式：



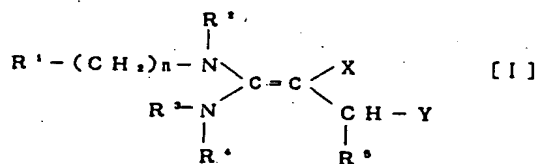
[式中、Y*は請求項(1)記載のYと同意義を示すが、水酸基ではない。]で表わされる化合物とを反応させて式：



[式中、各記号は前記と同意義を示す。]で表わされるジアミノエチレン誘導体またはその塩を製造するか、

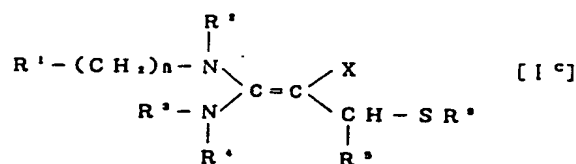
(c) (i) 式：

[式中の各記号は前記と同意義を示す。]で表わされる化合物またはその塩とを反応させて、式：

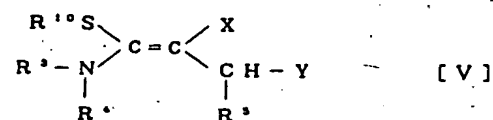


[式中の各記号は前記と同意義を示す。]で表わされるジアミノエチレン誘導体またはその塩を製造するか、

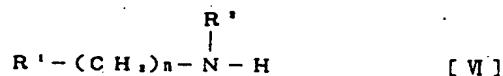
(d) 式：



[式中、R⁶は請求項(1)記載と同意義を示し、他の各記号は前記と同意義を示す。]で表わされる化合物またはその塩を酸化して式：

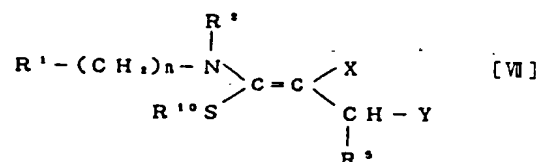


[式中、R²、R³、R⁵及びXは前記と同意義を、Yは請求項(1)記載と同意義を、R¹⁰は低級アルキル基を示す。]で表わされる化合物またはその塩と、式：

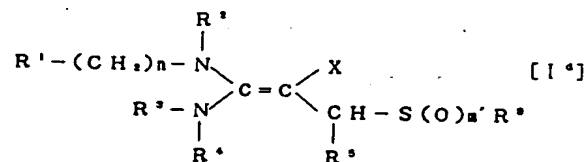


[式中の各記号は前記と同意義を示す。]で表わされる化合物またはその塩とを反応させるか、

(ii) 式：

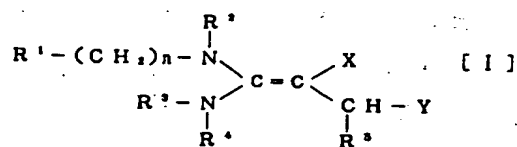


[式中の各記号は前記と同意義を示す。]で表わされる化合物またはその塩と、式：



[式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、n及びXは前記と同意義を示し、m'は1または2を示す。]で表わされるジアミノエチレン誘導体またはその塩を製造することを特徴とする請求項(1)記載の化合物またはその塩の製造法。

(3) 式：



[式中の各記号は請求項(1)記載と同意義を示す。]で表わされるジアミノエチレン誘導体またはその塩を含有することを特徴とする殺虫組成物。

3. 発明の詳細な説明

(イ) 産業上の利用分野

本発明は、殺虫剤として有用なジアミノエチレ

ン誘導体またはその塩、その製造法およびそれを含有する殺虫剤に関する。

(ロ) 従来の技術

従来から多数の有害生物防除効果を有する合成化合物が殺虫剤として使用されているが、その大部分のものは有機リン酸エステル、カルバミン酸エステルあるいはピレスロイド系化合物に属している。このように限られた範囲の化合物が多用されることによって、例えば害虫の殺虫剤抵抗性の増大のような弊害が起こり、現に各地で問題となっていることは周知の通りである。また上記殺虫剤のいくつかのものは殺虫力が大きくても、人畜毒性や魚毒性が高く、時には害虫の天敵に対しても毒性を喪したり、また土壌等への残留性が強すぎるなど、実用上は必ずしも満足できる結果が得られていないのが現状である。

(ハ) 発明が解決しようとする課題

本発明は、このような現状において、人畜毒性、魚毒性及び天敵に対する毒性が低く、安全でかつ害虫に対して優れた防除効果を有するジアミノエ

いてもよい複素環基を示す。) 、式： $-NR^1R^2$

(式中、 R^1 及び R^2 は同一または相異なり水素原子または置換されていてもよい炭化水素基を、あるいは R^1 と R^2 は一緒になって隣接窒素原子と共に環状アミノ基を示す。) または式： $-S(O)_mR^3$ (式中、 R^3 は置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を、 m は0、1または2を示す。) で表わされる基を示す。]

で表わされるジアミノエチレン誘導体(以下、単にジアミノエチレン誘導体 [I] 又は化合物 [I] と称することがある。) またはその塩が、意外にも非常に強い殺虫作用を有することを知見し、さらに毒性の低いことも知見し、これらに基づいて、本発明を完成するに至った。

即ち本発明は、

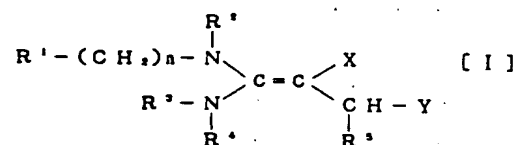
(1) ジアミノエチレン誘導体 [I] またはその塩、

(2) (a) 式：

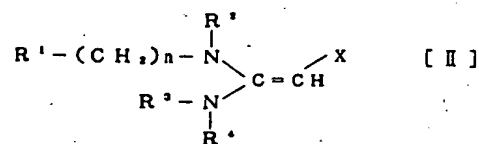
チレン誘導体またはその塩、その製造法及びその殺虫組成物を提供するものである。

(ニ) 課題を解決するための手段

本発明者らは、上記課題を解決すべく、従来使用されてきた殺虫剤とは全く構造の異なった殺虫剤を見いだすため、長年鋭意研究を続けてきた。その結果、式：



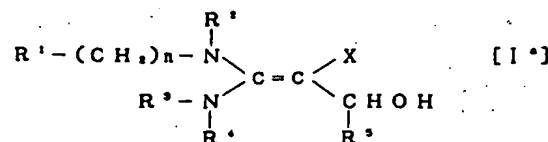
[式中、 R^1 は置換されていてもよい複素環基を、 R^2 、 R^3 及び R^4 は同一または相異なり水素原子または置換されていてもよい炭化水素基を、あるいは R^2 と R^3 は一緒になって隣接窒素原子と共に環状アミノ基を、 R^4 は水素原子、置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を、 n は0または1を、 X は電子吸引基を、 Y は式： $-OR^5$ (式中、 R^5 は水素原子、置換されていてもよい炭化水素基または置換されて



[式中の記号は前記と同意義を示す。] で表わされる化合物(以下化合物 [II] と称することがある。以下の化合物についても同様な略称をすることがある。) またはその塩と、式：



[式中、 R^5 は前記と同意義を示す。] で表わされる化合物とを反応させて式：



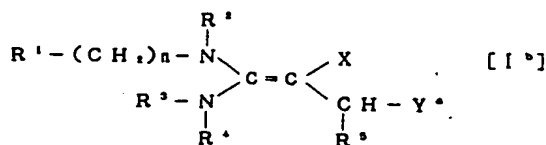
[式中の記号は前記と同意義を示す。] で表わされるジアミノエチレン誘導体またはその塩を製造するか、

(b) 化合物 [II] またはその塩と、化合物 [III]

と、式：

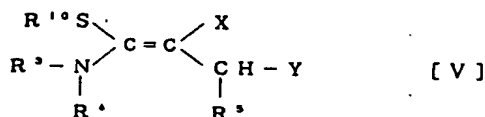


[式中、Y*は前記のYの意義のうち水酸基以外の基を示す。]で表わされる化合物とを反応させて式：

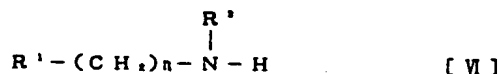


[式中の記号は前記と同意義を示す。]で表わされるジアミノエチレン誘導体または塩を製造するか、

(c)(i)式：

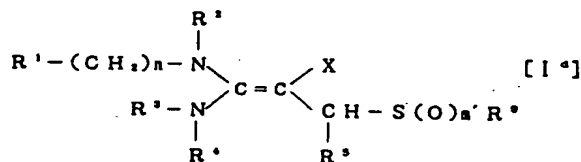


[式中、R³、R⁴、R⁵、X及びYは前記と同意義を、R¹⁰は低級アルキル基を示す。]で表わされる化合物またはその塩と式：



[式中の記号は前記と同意義を示す。]で表わされ

る化合物またはその塩を酸化して式



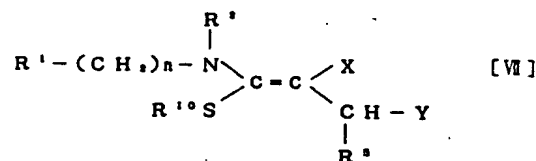
[式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、n及びXは前記と同意義を示し、m'は1または2を示す。]で表わされるジアミノエチレン誘導体またはその塩を製造することを特徴とするジアミノエチレン誘導体の製造法、及び

(3) ジアミノエチレン誘導体 [I] またはその塩を含有することを特徴とする殺虫組成物に関する。

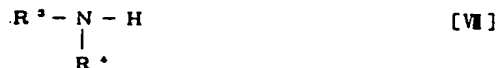
上記式中、R¹、R²、R³及びR⁴で示される「置換されていてもよい複素環基」の複素環基としては、例えば酸素原子、硫黄原子、窒素原子などのヘテロ原子を1～5個、好ましくは1～3個含む5～8員環、好ましくは5～6員環またはその縮合環などが用いられ、その具体例としては、例えば2-または3-チエニル、2-または3-フリル、

る化合物またはその塩とを反応させるか、

(ii) 式：

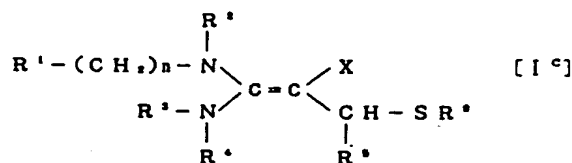


[式中の記号は前記と同意義を示す。]で表わされる化合物またはその塩と、式：



[式中の記号は前記と同意義を示す。]で表わされる化合物またはその塩とを反応させてジアミノエチレン誘導体 [I] またはその塩を製造するか又は

(d) 式：



[式中の記号は前記と同意義を示す。]で表わされ

2-または3-ピロリル、2-, 3-または4-ピリジル、2-, 4-または5-オキサゾリル、2-, 4-または5-チアゾリル、3-, 4-または5-ピラゾリル、2-, 4-または5-イミダゾリル、3-, 4-または5-イソオキサゾリル、3-, 4-または5-イソチアゾリル、3-または5-(1,2,4-オキサジアゾリル)、1,3,4-オキサジアゾリル、3-または5-(1,2,4-チアジアゾリル)、1,3,4-チアジアゾリル、4-または5-(1,2,3-チアジアゾリル)、1,2,5-チアジアゾリル、1,2,3-トリアゾリル、1,2,4-トリアゾリル、1H-または2H-テトラゾリル、H-オキシド-2-, 3-または4-ピリジル、2-, 4-または5-ピリミジニル、H-オキシド-2-, 4-または5-ピリミジニル、3-または4-ピリダジニル、ピラジニル、H-オキシド-3-または4-ピリダジニル、ベンゾフリル、ベンゾチアゾリル、ベンゾオキサゾリル、トリアジニル、オキソトリアジニル、テトラゾロ [1,5-b] ピリダジニル、トリアゾロ [4,5-b] ピリダジニル、オキソイミダジニル、ジオキソトリアジニル、

ル、ピロリジニル、ビペリジノ、ビペリジニル、
 ビラニル、チオビラニル、1,4-オキサジニル、
 モリホリノ、モルホリニル、1,4-チアジニル、
 1,3-チアジニル、ビペラジニル、ベンズイミダ
 ザリル、キノリル、イソキノリル、シンノリニル、
 フタラジニル、キナゾリニル、キノキサリニル、
 インドリジニル、キノリジニル、1,8-ナフチリ
 ジニル、プリニル、プテリジニル、ジベンゾフラ
 ニル、カルバゾリル、アクリジニル、フェナント
 リジニル、フェナジニル、フェノチアジニル、フェ
 ノキサジニルなどが用いられる。

(以下余白)

水酸基、メルカプト基、オキシ基、チオキシ基、
 シアノ基、カルバモイル基、カルボキシ基、例
 えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル等
 の炭素数2~5のアルコキシカルボニル基、スルホ
 基、例えばフッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロ
 ゲン原子、例えばメトキシ、エトキシ、プロポキ
 シ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、
 s-ブトキシ、t-ブトキシ等の炭素数1~4のアル
 コキシ基、例えばフェノキシ等の炭素数6~10の
 アリールオキシ基、例えばメチルチオ、エチルチ
 オ、プロピルチオ、イソプロピルチオ、ブチルチ
 オ、イソブチルチオ、s-ブチルチオ、t-ブチル
 チオ等の炭素数1~4のアルキルチオ基、例えばフェ
 ニルチオ等の炭素数6~10のアリールチオ基、例
 えばメチルスルフィニル、エチルスルフィニル、
 プロピルスルフィニル、イソプロピルスルフィニ
 ル、ブチルスルフィニル、イソブチルスルフィニ
 ル、s-ブチルスルフィニル、t-ブチルスルフィ
 ニル等の炭素数1~4のアルキルスルフィニル基、
 例えばフェニルスルフィニル等の炭素数6~10の

これらR¹、R²、R³及びR⁴で示される複素環
 基は同一または相異なる置換基を1~5個好ましく
 は1~2個有していてもよく、このような置換基と
 しては、例えばメチル、エチル、プロピル、イソ
 プロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-
 ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチ
 ル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、ト
 リデシル、テトラデシル、ペンタデシル等の炭素
 数1~15のアルキル基、例えばシクロプロピル、
 シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル
 等の炭素数3~10のシクロアルキル基、例えばビ
 ニル、アリル、2-メチルアリル、2-ブテニル、
 3-ブテニル、3-オクテニル等の炭素数2~10の
 アルケニル基、例えばエチニル、2-プロピニル、
 3-ヘキシニル等の炭素数2~10のアルキニル基、
 例えばシクロプロベニル、シクロペンテニル、シ
 クロヘキセニル等の炭素数3~10のシクロアルケ
 ニル基、例えばフェニル、ナフチル等の炭素数6
 ~10のアリール基、例えばベンジル、フェニルエ
 チル等の炭素数7~11のアラルキル基、ニトロ基、

アリールスルフィニル基、例えばメチルスルホニ
 ル、エチルスルホニル、プロピルスルホニル、イ
 ソプロピルスルホニル、ブチルスルホニル、イソ
 ブチルスルホニル、s-ブチルスルホニル、t-ブ
 チルスルホニル等の炭素数1~4のアルキルスルホ
 ニル基、例えばフェニルスルホニル等の炭素数6
 ~10のアリールスルホニル基、アミノ基、例えば
 アセチルアミノ、プロピオニルアミノ、ベンゾイ
 ルアミノ等の炭素数1~11のカルボン酸アシルア
 ミノ基、例えばメチルアミノ、エチルアミノ、プ
 ロピルアミノ、イソプロピルアミノ、ブチルアミ
 ノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ等の炭素数
 1~4のモノまたはジアルキルアミノ基、例えばシ
 クロヘキシルアミノ等の炭素数3~6のシクロアル
 キルアミノ基、例えばアニリノ等の炭素数6~10
 のアリールアミノ基、例えばホルミル、アセチル、
 ベンゾイル等の炭素数1~11のカルボン酸アシル
 基、例えば2-または3-チエニル、2-または3-
 フリル、2-または3-ピロリル、2-,3-または4-
 -ピリジル、2-,4-または5-オキサゾリル、2-

-,4-または5-チアゾリル、3-,4-または5-ピラゾリル、2-,4-または5-イミダゾリル、3-,4-または5-イソオキサゾリル、3-,4-または5-イソチアゾリル、1,2,3-または1,2,4-トリアゾリル、2-,4-または5-ピリミジニル、ベンゾチアゾリル、ベンゾオキサゾリル、トリアジニル、ピロリジニル、ピベリジノ、ピベリジニル、モルホリニル、モルホリノ、ベンズイミダゾリル、キノリル、イソキノリル等の酸素原子、硫黄原子、窒素原子などのヘテロ原子を1~5個好ましくは1~3個含む5~6員複素環基またはその縮合環基から選ばれる基などが用いられる。これらの置換基が、例えばアリアル、アラルキル、シクロアルキル、シクロアルケニル、アリアルオキシ、アリアルチオ、アリアルスルフィニル、アリアルスルホニル、アリアルアミノ、複素環基等である場合にはさらに上記のようなハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、シアノ基、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル等の炭素数1~4のアルキル基、

のアリアル基、炭素数7~11のアラルキル基等が挙げられる。上記のアルキル基としてはとりわけ炭素数1~6のアルキル基が好ましい。これら「置換されていてもよい炭化水素基」は、同一または相異なる置換基を1~5個、好ましくは1~3個有していてもよくこれらの置換基としてはR¹等で示される複素環基の置換基として前述したもの等が用いられる。また R²及びR³、R⁴及びR⁵が一緒になって隣接窒素原子と共に示す環状アミノ基としては、例えばアジリジノ、アゼチジノ、ピロリジノ、ピベリジノ、モルホリノ、チオモルホリノ基等が用いられる。これらの環状アミノ基は置換基を有していてもよく、R¹等で示される複素環基の置換基として前述したもの等が用いられる。かかる置換基の数としては1~3個が好ましい。

Xで示される電子吸引基としては、例えばシアノ基、ニトロ基、例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル等の炭素数2~5のアルコキシカルボニル基、カルボキシル基、例えばフェノキシカルボニル等の炭素数7~11のアリアルオキシカル

例えばビニル、アリル等の炭素数2~4のアルケニル基、例えばエチニル、2-プロピニル等の炭素数2~4のアルキニル基、フェニル基、炭素数1~4のアルコキシ基、フェノキシ基、炭素数1~4のアルキルチオ基、フェニルチオ基等で1~5個置換されていてもよく、また置換基がアルキル、アルケニル、アルキニル、アルコキシ、アルキルチオ、アルキルスルフィニル、アルキルスルホニル、アミノ、アルキルアミノ、シクロアルキルアミノ等である場合にはさらに上記のようなハロゲン原子、水酸基、炭素数1~4のアルコキシ基、炭素数1~4のアルキルチオ基等で1~5個置換されていてもよい。

R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸及びR⁹で示される「置換されていてもよい炭化水素基」の炭化水素基としては、R¹等で示される複素環基の置換基として前述した炭素数1~15のアルキル基、炭素数3~10のシクロアルキル基、炭素数2~10のアルケニル基、炭素数2~10のアルキニル基、炭素数3~10のシクロアルケニル基、炭素数6~10

ルボニル基、例えばピリジルオキシカルボニル、チエニルオキシカルボニル等の複素環オキシカルボニル基、例えばメチルスルホニル、エチルスルホニル、トリフルオロメチルスルホニル等のハロゲン等で置換されていてもよい炭素数1~4のアルキルスルホニル基、スルファモイル基、例えばジエトキシホスホリル等の炭素数1~4のカルボン酸ジアルコキシホスホリル基、例えばアセチル、トリクロロアセチル、トリフルオロアセチル等のハロゲン等で置換されていてもよい炭素数2~4のカルボン酸アシル基、カルバモイル基、例えばメチルスルホニルチオカルバモイル等の炭素数1~4のアルキルスルホニルチオカルバモイル基等が用いられる。

R¹⁰で示される低級アルキル基としては上記の炭素数1~4のアルキル基が用いられるが、好ましくはメチル基である。

R¹の好ましい例は、例えば置換されていてもよいピリジル、チアゾリル等の5または6員含窒素複素環基である。又該複素環基の置換基としては、

とりわけハロゲンが好ましい。

n は0または1を示すが、1の場合が好ましい。

R^1 、 R^2 及び R^3 の好ましい例は、例えば水素、例えばメチル、エチル、プロピル等の炭素数1~3のアルキル基、例えばホルミル、アセチル、トリフルオロアセチル等のハロゲン等で置換されていてもよい炭素数1~3のカルボン酸アシル基等であり、とりわけ水素及び炭素数1~3のアルキル基が好ましい。

Y としては、水酸基、 C_{1-6} アルキルチオ基又は C_{1-6} アリールチオ基が、又 R^3 としては水素又はトリクロロメチル基が好ましい。とりわけ Y が C_{1-6} アルキルチオ基又は C_{1-6} アリールチオ基で R^3 が水素、又は Y が水酸基で R^3 がトリクロロメチル基である化合物が好ましい。

X は例えばニトロ基等が好ましい。

従って、化合物[1]としては、 R^1 が置換されていてもよいビリジル基又はチアゾリル基で、 R^1 、 R^2 、 R^3 が同一又は異なってそれぞれ水素原子又は C_{1-6} アルキル基で、 R^3 が水素又はハロゲンで

明の範囲に含まれる。

ジアミノエチレン誘導体[1]の塩としては、例えば、塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、リン酸、硫酸、過塩素酸等の無機酸または、例えばギ酸、酢酸、酒石酸、リンゴ酸、クエン酸、シュウ酸、コハク酸、安息香酸、ピクリン酸、メタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等の有機酸が用いられてもよい。

ジアミノエチレン誘導体[1]またはその塩を殺虫組成物として使用するにあたっては、一般の農薬の取り得る形態、即ち化合物[1]またはその塩の一種または二種以上を使用目的によって適当な液体の担体に溶解させるか分散させ、または適当な固体担体と混合させるか吸着させ、乳剤、油剤、水和剤、粉剤、粒剤、錠剤、噴霧剤、軟膏等の剤型として使用される。これらの製剤は、必要ならば例えば乳化剤、分散剤、浸透剤（いずれも下記界面活性剤等が利用できる）、懸濁剤、展着剤〔例、ダイン（武田薬品工業（株））下記界面活性剤等〕湿潤剤、粘着剤、安定剤等を添加して

置換されていてもよい C_{1-6} アルキル基で、 X がニトロ基で、 n が1で、 Y が水酸基、 $-NR^2R^3$ （式中、 R^2 、 R^3 はそれぞれ C_{1-6} アルキル基を示すか又は隣接する窒素原子といっしょになってビロリジニル基を形成する）又は $-S(O)_mR^3$ （式中、 m 、 R^3 は前義の通り）である化合物が好ましい。

さらには、化合物[1]としては、 R^1 がハロゲンで置換されたビリジル基又はチアゾリル基で、 R^1 、 R^2 、 R^3 がそれぞれ水素原子又は C_{1-6} アルキル基で、 R^3 が水素又はトリクロロメチル基で、 n が1で、 X がニトロ基で、 Y が水酸基又は C_{1-6} アルキルチオ基または C_{1-6} アリール基である化合物がとりわけ好ましい。

ジアミノエチレン誘導体[1]またはその塩は二重結合に関してシス体とトランス体の立体異性体を生じ（本出願では一方の異性体のみを例示した。）、また R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び Y の種類によっても立体異性体を生じる場合があるが、これらいずれの異性体及びそれらの混合物も本発

明によってもよく、自体公知の方法で調製することができる。

殺虫組成物中の有効成分の含有割合は使用目的によって異なるが、通常、組成物全体に対し乳剤、水和剤等は1~90重量%程度、好ましくは5~70重量%程度が適当であり、油剤、粉剤等としては0.1~10重量%程度が適当であり、粒剤としては0.1~20重量%、好ましくは0.1~10重量%が適当であるが、使用目的によっては、これらの濃度を適宜変更してもよい。乳剤、水和剤等は使用に際して、水などで適宜希釈増量（例えば100~100,000倍）して散布する。

使用する液体担体（溶剤）としては、例えば水、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、エチレングリコール等のアルコール類、例えばアセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、例えばジオキサン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル類、例えばケロシン、灯油、燃料油、機械油等

の脂肪族炭化水素類、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、ソルベントナフサ、メチルナフタレン等の芳香族炭化水素類、例えばジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素類、例えばN,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等の酸アミド類、例えば酢酸エチル、酢酸ブチル、脂肪酸グリセリンエステル等のエステル類、例えばアセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル類等の溶媒が適当であり、これらは一種または二種以上を適当な割合で混合して適宜使用することができる。固体担体（希釈・増量剤）としては、例えば大豆粉、タバコ粉、小麦粉、木粉等の植物性粉末例えばカオリン、ベントナイト、酸性白土等のクレイ類、滑石粉、ロウ石粉等のタルク類、珪藻土、雲母粉等のシリカ類等の鉱物性粉末、炭酸カルシウム、アルミナ、硫黄粉末、活性炭等が用いられ、これらは一種または二種以上を適当な割合で混合して適宜使用することができる。また軟膏基剤としては、例えばポリエチレングリコール、ペクチン、例えばモ

多価アルコールエステル類〔例、トウイーン20°、トウイーン80°；花王(株)製〕等の非イオン系及びアニオン系界面活性剤が適宜用いられる。

また、ジアミノエチレン誘導体〔I〕またはその塩と例えば他種の殺虫剤（ピレスロイド系殺虫剤、有機リン系殺虫剤、カルバメート系殺虫剤、天然殺虫剤など）、殺ダニ剤、殺線虫剤、除草剤、植物ホルモン剤、植物発育調節物質、殺菌剤（例えば銅系殺菌剤、有機塩素系殺菌剤、有機硫黄系殺菌剤、フェノール系殺菌剤など）、共力剤、誘引剤、忌避剤、色素、肥料等とを配合し、適宜使用することも可能である。

ジアミノエチレン誘導体〔I〕及びその塩は、衛生害虫、動植物寄生昆虫の防除に有効であって、害虫の寄生する動植物に直接散布するなど、昆虫に直接接触させることによって強い殺虫作用を示すが、より特徴のある性質としては、薬剤を根、莖、茎等から植物に一旦吸収させた後、この植物を害虫が吸汁、咀嚼あるいはこれに接触することによっても強い殺虫作用を示す点にある。このよ

ノステアリン酸グリセリンエステル等の高級脂肪酸の多価アルコールエステル、例えばメチルセルロース等のセルロース誘導体、アルギン酸ナトリウム、ベントナイト、高級アルコール、例えばグリセリン等の多価アルコール、ワセリン、白色ワセリン、流動パラフィン、豚脂、各種植物油、ラノリン、脱水ラノリン、硬化油、樹脂類等の一種または二種以上、あるいはこれらに下記に示す各種界面活性剤を添加したもの等が適宜使用される。

乳化剤、展着剤、浸透剤、分散剤等として使用される界面活性剤としては、必要に応じて石鹼類；ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル類〔例、ノイゲン°、イー・エー142(E-A142°)；第一工業製薬(株)製、ノナール°；東邦化学(株)製〕、アルキル硫酸塩類〔例、エマール10°、エマール40°；花王(株)製〕、アルキルスルホン酸塩類〔例、ネオゲン°、ネオゲンT°；第一工業製薬(株)製、ネオベレックス°；花王(株)製〕、ポリエチレングリコールエーテル類〔例、ノニポール85°、ノニポール100°、ノニポール160°；三洋化成(株)製〕、

うな性質は吸汁性、咬食性の昆虫を駆除するために有利である。また化合物〔I〕及びその塩は植物に対する薬害も少なく、かつ魚類に対する毒性も低いなど、衛生用、園芸用、農薬用害虫防除剤として安全かつ有利な性質を合わせ持っている。

ジアミノエチレン誘導体〔I〕またはその塩を含有する製剤は、具体的には、例えばナガメ(*Eurydema rugosum*)、イネクロカメムシ(*Scotinophara lurida*)、ホソヘリカメムシ(*Riptortus clavatus*)、ナシグンバイ(*Stephanitis nashi*)、ヒメトビウンカ(*Laodelphax striatellus*)、トビイロウンカ(*Nilaparvata lugens*)、ツマグロヨコバイ(*Nephotettix cincticeps*)、ヤノネカイガラムシ(*Unaspis yanonensis*)、ダイズアブラムシ(*Aphis glycines*)、ニセダイコンアブラムシ(*Lipaphis erysimi*)、ダイコンアブラムシ(*Brevicoryne brassicae*)、ワタアブラムシ(*Aphis gossypii*)等の半翅目害虫、例えばハスモンヨトウ(*Spodoptera litura*)、

コナガ(*Plutella xylostella*)、
 モンシロチョウ(*Pieris rapae crucivora*)、
 ニカメイガ(*Chilo suppressalis*)、
 タマナギンウワバ(*Autographa nigrisigna*)、
 タバコガ(*Helicoverpa assulta*)、
 アワヨトウ(*Pseudaletia separata*)、
 ヨトウガ(*Manestra brassicae*)、
 リンゴコカクモンハマキ
 (*Adoxophyes orana fasciata*)、
 ワタノメイガ(*Notarcha derogata*)、
 コブノメイガ(*Cnaphalocrocis medinalis*)、
 ジャガイモガ(*Phthorimaea operculella*)等の鱗
 翅目害虫、例えばニジュウヤホシテントウ
 (*Epilachna vigintioctopunctata*)、
 ウリハムシ(*Aulacophora femoralis*)、
 キスジノミハムシ(*Phyllotreta striolata*)、
 イネドロオイムシ(*Oulema oryzae*)、
 イネゾウムシ(*Echinocnemus squameus*)等の甲虫
 目害虫、例えばイエバエ(*Musca domestica*)、
 アカイエカ(*Culex pipiens pallens*)、

いることができ、その結果従来品に比べ優れた効果
 を発揮することができる。例えば本発明の殺虫
 剤は、対象の害虫に対して例えば育苗箱処理、作
 物の茎葉散布、虫体散布、水田の水中施用ある
 いは土壌処理などにより使用することができる。そ
 してその施用量は、施用時期、施用場所、施用方
 法等に応じて広範囲に変えることができるが、一
 般的にはヘクタール当り有効成分(ジアミノエチ
 レン誘導体[Ⅰ]またはその塩)が0.3g~3.000g
 好ましくは50g~1.000gとなるように施用するこ
 とが望ましい。また本発明の殺虫剤が水和剤であ
 る場合には、有効成分の最終濃度が0.1~1.000ppm
 好ましくは10~500ppmの範囲となるように希釈し
 て使用すればよい。

ジアミノエチレン誘導体[Ⅰ]またはその塩は
 次のような方法(A)~(H)等によって製造す
 ることができる。

なお下記の製法によって化合物[Ⅰ]が遊離の
 化合物で得られる場合は上記した様な塩に、また

ウシアブ(*Tabanus trigonus*)、
 タマネギバエ(*Delia antiqua*)、
 タネバエ(*Delia platura*)等の双翅目害虫、例え
 ばトノサマバツタ(*Locusta migratoria*)、
 ケラ(*Gryllotalpa africana*)等の直翅目害虫、例
 えばチャバネゴキブリ(*Blattella germanica*)、
 クロゴキブリ(*Periplaneta fuliginosa*)等のゴキ
 ブリ科害虫、例えばナミハダニ(*Tetranychus*
urticae)、
 ミカンハダニ(*Panonychus citri*)、
 カンザワハダニ(*Tetranychus kanzawai*)、
 ニセナミハダニ(*Tetranychus cinnabarinus*)、
 リンゴハダニ(*Panonychus ulmi*)、
 ミカンサビダニ(*Aculops pelekassi*)等のダニ目
 害虫、例えばイネシガラセンチュウ
 (*Aphelenchoides besseyi*)等の線虫類などの防除
 に特に有効である。

このようにして得られる本発明の殺虫剤は、毒
 性が極めて少なく安全で、優れた農薬である。本
 発明の殺虫剤は、従来の殺虫剤と同様の方法で用

塩の形で得られる場合は遊離の化合物に、それぞ
 れ常法に従って変換することができる。また化合
 物[Ⅰ]に含まれる化合物が他種の化合物[Ⅰ]
 を製造する原料に用いられる時は、遊離のまま、
 あるいは塩として用いてもよい。その他の原料が
 上記したような塩となりうる場合も同様に遊離の
 ままのみならず塩として用いることができる。従っ
 て、下記の製法に用いられる原料化合物及び生成
 物については、その塩(例えば上記化合物[Ⅰ]
 で述べたような酸との塩等)も含めるものとする。

(A) 前記化合物[Ⅱ]と化合物[Ⅲ]を反応
 させることにより化合物[Ⅰ^{*}]が製造される。
 化合物[Ⅱ]に対し化合物[Ⅲ]は0.8~2.0当量
 用いるのが好ましいが、場合によっては2~20
 当量用いてもよい。

反応は無溶媒で行ってもよいが、通常は適当な
 溶媒中で行われる。このような溶媒としては例え
 ば水、例えばメタノール、エタノール、プロパノ
 ール、イソプロパノール等のアルコール類、例え
 ばベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化

水素類、例えばジクロロメタン、クロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素類、例えばヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン等の飽和炭化水素類、例えばジエチルエーテル、テトラヒドロフラン（以下THFと略称する。）、ジオキサン等のエーテル類、例えばアセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、例えばアセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル類、例えばジメチルスルホキシド（以下DMSOと略称する）等のスルホキシド類、例えばN,N-ジメチルホルムアミド（以下DMFと略称する。）、N,N-ジメチルアセトアミド等の酸アミド類、例えば酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、例えば酢酸、プロピオン酸等のカルボン酸類等が用いられる。これらの溶媒は単独で用いることもできるし、また必要に応じて二種またはそれ以上の多種類を適当な割合、例えば1:1~1:10の割合で混合して用いてもよい。反応混合物が均一でない場合には例えばトリエチルベンジルアンモニウムクロリド、トリn-オクチルメチルアンモニウムクロリド、

ザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7（以下DBUと略称する。）等の有機塩基が挙げられ、通常化合物[II]に対し0.01~20当量用いられる。上記有機塩基はそれ自体溶媒として用いることもできる。本反応は通常20~100℃で進行するが、場合によってはさらに200℃程度まで加熱してもよく、また加圧条件下（2~100気圧）で有利に反応する場合もある。反応時間は通常30分~50時間程度であるが、2~20時間の範囲が好ましい。

（B）化合物[II]と化合物[III]と化合物[IV]を反応させることにより、化合物[I^o]が製造される。化合物[II]に対し化合物[III]及び化合物[IV]は0.8~2当量用いるのが好ましいが、反応に支障のない場合は共に10当量程度迄の量を用いてもよい。ただし、化合物[IV]がアンモニアまたは一級アミンの場合は、化合物[III]を化合物[II]に対し0.8~1.5当量用いるのが好ましい。

本反応は無溶媒または例えば方法（A）で述べたような溶媒中で行われる。反応混合物が均一相

トリメチルデシルアンモニウムクロリド、テトラメチルアンモニウムブロミド等の四級アンモニウム塩やクラウシエーテル類等の相間移動触媒の存在下に反応を行ってもよい。

本反応は酸性物質あるいは塩基性物質の存在下で有利に進行させてもよい。このような酸性物質としては、例えば塩酸、臭化水素酸等のハロゲン化水素酸、リン酸、例えば酢酸、プロピオン酸等の低級カルボン酸、例えばメタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等が挙げられ、通常化合物[II]に対して0.01~10当量用いられる。塩基性物質としては、例えば炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、フェニルリチウム、ブチルリチウム、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、金属ナトリウム、金属カリウム等の無機塩基、例えばトリエチルアミン、トリブチルアミン、N,N-ジメチルアニリン、ピリジン、ルチジン、コリジン、4-(ジメチルアミノ)ピリジン、1,8-ジア

でない場合は、方法（A）で述べたような相間移動触媒を用いてもよく、また方法（A）で述べたような酸性物質の存在下で有利に進行させてもよい。反応温度及び反応時間は方法（A）に従ってよい。

（C）化合物[V]と化合物[VI]を反応させることにより、化合物[I]が製造される。化合物[V]に対し、化合物[VI]は0.8~1.5当量用いるのが好ましいが、反応に支障がない場合には、1.5~10当量用いてもよい。

本反応は無溶媒または例えば方法（A）で述べたような溶媒中で行われる。反応混合物が均一相でない場合は、方法（A）で述べたような相間移動触媒を用いてもよい。

本反応は、塩基や金属塩を、化合物[V]に対して0.01~10当量、好ましくは0.01~3当量加えることにより促進してもよい。このような塩基として、例えば方法（A）で述べたような無機塩基または有機塩基が用いられ、有機塩基はそれ自体溶媒として用いることもできる。また金属塩とし

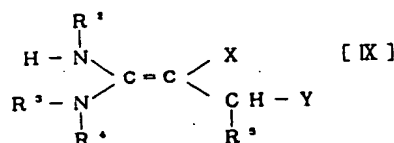
て、例えば塩化銅、臭化銅、酢酸銅、硫酸銅等の銅塩、例えば塩化水銀、硝酸水銀、酢酸水銀等の水銀塩等が用いられる。

本反応の反応温度は、通常 $-20 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、反応時間は10分 \sim 50時間であるが、好ましくはそれぞれ $0 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 、1 \sim 20時間である。

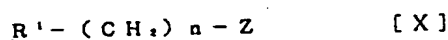
(D) 化合物[VI]と化合物[VII]を反応させることによって、化合物[I]が製造される。本反応の反応条件は、方法(C)で述べたのと同様である。

(E) 本発明の化合物に含まれる化合物[I^o]を酸化することにより化合物[I^a]が製造される。酸化剤としては、例えば過酸化水素、過酢酸、過安息香酸、*m*-クロロ過安息香酸等の過酸類、例えばメタ過ヨウ素酸ナトリウム、*t*-ブチルヒドロペルオキシド、オゾン、二酸化セレン、クロム酸、硝酸アセチル、硝酸ベンゾイル、ヨウ素、臭素、*N*-ブromoコハク酸イミド(NBS)、ヨードシルベンゼン、塩化スルフリルと含水シリカゲル、次亜塩素酸*t*-ブチル、四酸化二窒素等が

(F) 式



[式中の記号は前記と同意義を示す。]で表される化合物と式



[式中、R¹及びnは前記と同意義を、Zは脱離基を示す。]で表される化合物を反応させることにより、化合物[I]が製造される。

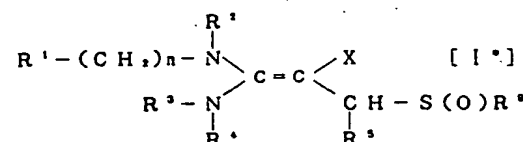
化合物[X]のZで示される脱離基としては、例えばクロロ、ブromo等のハロゲン、例えばメタンスルホニルオキシ、トリフルオロメタンスルホニルオキシ等のハロゲン等で1 \sim 3個置換されていてもよい炭素数1 \sim 4のアルキルスルホニルオキシ基、例えばベンゼンスルホニルオキシ、*p*-トルエンスルホニルオキシ等の炭素数6 \sim 10のアリルスルホニルオキシ基等が用いられる。

化合物[X]に対して化合物[I]は0.8 \sim 1.5

用いられる。反応は通常、方法(A)で述べたような溶媒中で行われる。

これらの酸化剤は、化合物[I^o]のm'が1の時は0.8 \sim 1.2当量、m'が2の時は2 \sim 5当量用いられるのが好ましいが、場合によっては大過剰量用いてもよい。

また化合物[I^o]のm'が2の場合、本反応はm'が1の化合物、すなわち式



[式中の記号は前記と同意義を示す。]で表される化合物がまず生成し、それに酸化剤がさらに反応して化合物[I^a] (m'=2)を与えるのであって、従って化合物[I^o]を一旦単離したのちさらに酸化剤を反応させて化合物[I^a]を得てもよい。

反応温度、反応時間は用いる酸化剤によって異なるが、通常 $0 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 、10分 \sim 10時間の間である。

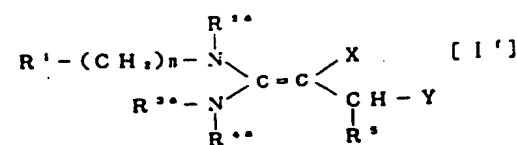
当量用いるのが好ましいが、反応に支障がない場合には大過剰量用いてもよい。

本反応は、例えば方法(A)で述べたような塩基の存在下で行って反応を促進させることもできる。塩基は化合物[X]に対して0.5 \sim 10当量、好ましくは0.8 \sim 1.5当量用いることができる。また塩基として有機塩基を用いる場合には、それ自体を溶媒として使用することもできる。

本反応は通常、方法(A)で述べたような溶媒中で行うのが好ましく、反応系が均一相でない場合は、方法(A)で述べたような相間移動触媒を用いてもよい。

反応温度は通常、 $-20 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim 80^{\circ}\text{C}$ 、反応時間は通常、10分 \sim 50時間、好ましくは2 \sim 20時間の範囲である。

(G) 式



〔式中、 R^1 、 R^2 、 n 、 X 及び Y は前記と同意義を、 R^{1*} 、 R^{2*} 及び R^{3*} は同一または相異なり水素原子または R^1 、 R^2 、 R^3 で示されるのと同様な置換されていてもよい炭化水素基を、あるいは R^{2*} と R^{3*} は一緒になって隣接窒素原子と共に環状アミノ基(R^2 、 R^3 が一緒になって隣接窒素原子と共に形成する環状アミノ基と同様な基)を示すが、 R^{1*} 、 R^{2*} 及び R^{3*} の少なくとも一つは水素原子である。〕で表される化合物と式



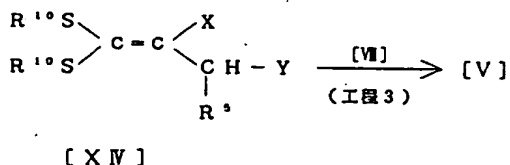
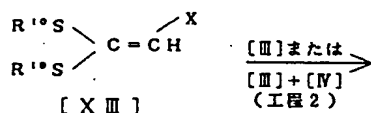
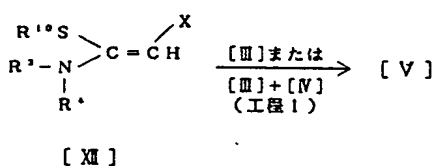
〔式中、 R は置換されていてもよい炭化水素基を示し、 Z は前記と同意義を示す。〕で表される化合物を反応させることにより、 R^{1*} 、 R^{2*} 、 R^{3*} のうちの水素原子に、置換されていてもよい炭化水素基を導入し、化合物〔I〕が製造される。

ここで R で表わされる炭化水素基は上述の R^1 、 R^2 、 R^3 で表わされる炭化水素基と同様な基である。

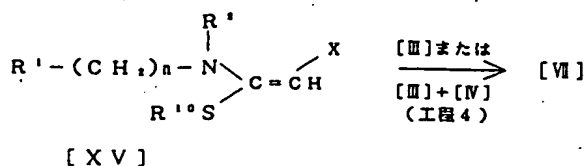
本反応は方法(F)で述べた反応条件に従って進行させることができる。

法等により、それぞれ製造することができる。

〔図-1〕



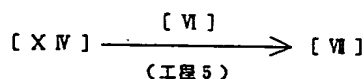
〔図-2〕



(H) 本発明の化合物に含まれる化合物〔I*〕と化合物〔IV〕を反応させても化合物〔I*〕が製造される。化合物〔I*〕に対し化合物〔IV〕は0.8~2当量用いるのが好ましいが、反応に支障のない場合は10当量程度迄の量で用いてもよい。その他の反応条件は方法(A)に従ってよい。

このようにして得られた化合物〔I〕またはその塩は公知の手段、例えば濃縮、減圧濃縮、蒸留、分留、溶媒抽出、液性変換、転溶、クロマトグラフィー、結晶化、再結晶等により単離精製することができる。

上記本発明方法の原料物質として使用される化合物のうち、化合物〔II〕、〔VI〕及び〔X〕はヨーロッパ公開特許302,389記載の公知化合物であり、例えば同特許に記載の方法により製造することができる。化合物〔III〕、〔IV〕、〔VII〕及び〔XI〕は公知の化合物であり、市販されているか自体公知の方法に従って製造することができる。化合物〔V〕及び化合物〔VII〕は新規化合物であり、例えば〔図-1〕及び〔図-2〕に従った方



〔図中の記号はいずれも前記と同意義。〕

〔図-1〕の方法：

(工程1) 化合物〔XII〕と化合物〔III〕または化合物〔XII〕と化合物〔III〕と化合物〔IV〕を方法(A)または方法(B)で述べた条件に従って反応させることにより化合物〔V〕が製造される。

(工程2) 化合物〔XIII〕と化合物〔III〕または化合物〔XIII〕と化合物〔III〕と化合物〔IV〕を方法(A)または方法(B)で述べた条件に従って反応させることにより化合物〔XIV〕が製造される。

(工程3) 化合物〔XIV〕と化合物〔VII〕を方法(C)で述べた条件に従って反応させることにより化合物〔V〕が製造される。

〔図-2〕の方法：

(工程4) 化合物〔XV〕と化合物〔III〕または化

化合物〔XV〕と化合物〔Ⅲ〕と化合物〔Ⅳ〕を方法(A)または方法(B)で述べた条件に従って反応させることにより化合物〔Ⅶ〕が製造される。

(工程5) 化合物〔XIV〕と化合物〔Ⅵ〕を方法(C)で述べた条件に従って反応させることにより化合物〔Ⅶ〕が製造される。

上記〔図-1〕、〔図-2〕の方法で用いられる原料化合物〔Ⅺ〕、〔XⅢ〕及び〔XV〕はいずれも公知化合物であり、市販されているか、例えばヨーロッパ公開特許302,389に記載の方法により製造することができる。

化合物〔I°〕及び〔I'〕は本発明に含まれる化合物であり、方法(A)～(H)に従って製造することができる。化合物〔IX〕は方法(A)～(E)、(G)または(H)と類似の方法で製造することができる。

なお、原料化合物〔I°〕、〔I°〕、〔I'〕、〔Ⅱ〕、〔V〕、〔Ⅵ〕、〔IX〕、〔Ⅺ〕及び〔XV〕にはシス体とトランス体の二重結合に関する立体異性体が存在するが、このいずれを用い

てもかまわない。また混合物であってもよい。本明細書中ではその一方のみを例示した。

(ホ) 作用

ジアミノエチレン誘導体〔I〕及びその塩は、優れた殺虫作用を有しており、このことは次の試験例からも明らかである。

試験例1 トビイロウンカ (*Nilaparvata lugens*) に対する効果

育苗箱で育てた二葉期イネ苗の茎葉に、供試化合物(下記実施例で得られる化合物のNo.で示す) 5mgをトゥイーン(tween) 20°を含む0.5mlのアセトンで溶解し、3000倍希釈のダイン(武田薬品工業(株)製の展着剤)水で所定濃度(500ppm)としてスプレーガンで薬液10ml/ペーパーポットを散布した。試験管の底に水を入れ、ここに処理イネ苗を入れた後、トビイロウンカ3齢幼虫10頭を放ち、アルミ栓をした。この試験管を25℃の恒温室に収容し、放虫7日後に死亡虫を数えた。死虫率は次式より計算し、結果を表-1に示した。

ン誘導体〔I〕またはその塩はトビイロウンカに対して優れた殺虫効果を有している。

試験例2 ワタアブラムシ (*Aphis gossypii*) に対する効果

散布1日前にワタアブラムシ雌成虫10頭を放飼した本葉第1葉展開期のキュウリの茎葉に、供試化合物(下記実施例で得られる化合物のNo.で示す) 各5mgをトゥイーン(tween) 20°を含む0.5mlのアセトンで溶解したのち、3000倍希釈のダイン水で所定濃度(100ppm)に調製し、スプレーガンでその薬液10ml/ポットを散布した。供試植物を27℃のガラス恒温室に収容し、処理2日後に生存雌成虫数を数えた。死虫率は次式により計算し、結果を表-2に示した。

$$\text{死虫率(\%)} = \frac{\text{放飼雌成虫数} - \text{生存雌成虫数}}{\text{放飼雌成虫数}} \times 100$$

$$\text{死虫率(\%)} = \frac{\text{死虫数}}{\text{放虫数}} \times 100$$

表-1

化合物No.	死虫率(%)	化合物No.	死虫率(%)
1	100	24	100
2	100	26	100
3	100	29	100
4	100	30	100
5	100	31	100
6	100	32	100
8	100	33	100
11	100	35	100
12	100	39	100
13	100	40	100
15	100	41	100
16	100	42	100
18	100	45	100
19	100	48	100
21	100	59	100
22	100	50	100
23	100	54	100

この表-1から明らかなようにジアミノエチレ

表-2

化合物No.	死虫率(%)	化合物No.	死虫率(%)
1	100	26	100
2	100	29	100
3	100	30	100
4	100	31	100
6	100	32	100
11	100	35	100
12	100	39	100
15	100	41	100
16	100	42	100
18	100	45	100
19	100	48	100
21	100	49	100
22	100	50	100
23	100	54	100
24	100		

この表2から明らかなようにジアミノエチレン誘導体〔I〕またはその塩はワタアブラムシに対して優れた殺虫活性を有している。

(へ) 実施例

次に実施例を挙げて、本発明をさらに詳しく説

Me: メチル基、 Et: エチル基、 n-Pr: n-プロピル基、 i-Pr: イソプロピル基、 t-Bu: t-ブチル基、 Ph: フェニル基、 s: シングレット、 br: ブロード(幅広い)、 d: ダブルレット、 dd: ダブルダブルレット、 t: トリプレット、 q: クワルテット、 m: マルチプレット、 J: 結合定数、 Hz: ヘルツ、 CDCl_3 : 重クロロホルム、 %: 重量%、 また室温とあるのは約15~25℃を意味する。

実施例1

1-[N-(6-クロロ-3-ピリジルメチル)-N-メチルアミノ]-1-メチルアミノ-2-ニトロエチレン0.39g、37%ホルムアルデヒド水溶液0.16g、50%ジメチルアミン水溶液0.18g、アセトニトリル3mlの混合物を室温で8時間30分攪拌したのち、反応混合物を濃縮し、0.49gの1-[N-(6-クロロ-3-ピリジルメチル)-N-メチルアミノ]-3-ジメチルアミノ-1-メチルアミノ-2-ニトロプロペン(化合物No.1)をシロップ状液体として得た。

明するが、本発明はこれらの実施例に限定解釈されるべきものではない。

実施例のカラムクロマトグラフィーにおける溶出はTLC(Thin Layer Chromatography、薄層クロマトグラフィー)による観察下に行われた。TLC観察においては、TLCプレートとしてメルク(Merck)社製のキーゼルゲル60F_{ss} (70~230メッシュ)を、展開溶媒としてはカラムクロマトグラフィーで溶出溶媒として用いた溶媒を、検出法としてUV検出器を採用した。カラム用シリカゲルは同じくメルク社製のキーゼルゲル60(70~230メッシュ)を用いた。NMRスペクトルはプロトンNMRを示し、内部基準としてテトラメチルシランを用いて、Varian EM390(90MHz)型スペクトロメーターで測定し、全δ値をppmで示した。展開溶媒として混合溶媒を用いる場合に()内に示した数値は各溶媒の容量混合比である。

なお、下記実施例及び表-3で用いる略号は、次のような意義を有する。

NMR(CDCl_3): 2.26(6H,s), 2.7~3.1(6H,m), 3.44(2H,s), 4.51(2H,s), 6.00(1H,br,s), 7.34(1H,d,J=8.5Hz), 7.72(1H,dd J=8.5, 2.5Hz), 8.33(1H,d,J=2.5Hz)。

実施例2

1-[N-(6-クロロ-3-ピリジルメチル)-N-メチルアミノ]-1-メチルアミノ-2-ニトロエチレン0.26g、トリエチルアミン0.1g、アセトニトリル3mlの混合物に泡水クロラル0.40gを40分間にわたり、室温で少しずつ加えた。反応混合物を室温で21時間、加熱還流下で9時間さらに攪拌したのち、生じた結晶を濾取し、0.23gの1,1,1-トリクロロ-4-[N-(6-クロロ-3-ピリジルメチル)-N-メチルアミノ]-4-メチルアミノ-3-ニトロ-3-ブテン-2-オール(化合物No.11)を白色固体として得た。

実施例3

1-[N-(6-クロロ-3-ピリジルメチル)-N-エチルアミノ]-1-メチルアミノ-2-ニトロエチレン2.71g、p-クロロチオフェノール1.45g、

37%ホルムアデヒド水溶液0.97g、エタノール30mlの混合物を20℃で2時間、加熱還流下で5時間さらに攪拌したのち、濃縮し、残留物をカラムクロマトグラフィー（溶出溶媒、ジクロロメタン-メタノール（6：1）で精製し、3.30gの3-（4-クロロフェニルチオ）-1-〔N-（6-クロロ-3-ピリジルメチル）-N-エチルアミノ〕-1-メチルアミノ-2-ニトロ-1-プロペン（化合物No.31）を黄色アモルファスとして得た。

NMR (CDCl₃) : 1.10 (3H, t, J=7.0Hz), 2.96 (3H, s), 3.2~3.7 (2H, m), 4.14 (2H, s), 4.72 (2H, br. s), 7.15~7.5 (5H, m), 7.66 (1H, dd, J=8.5, 2.5Hz), 8.32 (1H, d, J=2.5Hz), 9.90 (1H, br. s)。

上記実施例及び本発明の製造法に記載の方法に従い、下記表-3に示す化合物1~54が製造できる。上記実施例で得た化合物も含め表-3に示す。

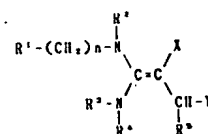


表-3

化合物No.	R ¹	n	R ²	R ³	R ⁴	X	Y	形状
1	Cl-	1	Me	Me	H	H	NO ₂ , NMe ₂	結晶
2	Cl-	1	Et	Me	Me	H	NO ₂ ,	結晶
3	Cl-	1	i-Pr	Me	H	H	NO ₂ , N(CH ₃) ₂ CF ₃	7677A
4	Cl-	1	H	Me	Me	H	NO ₂ , OH	結晶
5	Cl-	1	Et	Me	H	H	NO ₂ , OH	結晶
6	Br-	1	H	Me	H	H	CCl ₃ , NO ₂ , OH	7677A
7	Br-	1	Me	Me	H	H	CCl ₃ , NO ₂ , OH	7677A
8	Br-	0	H	Me	H	H	CCl ₃ , NO ₂ , OH	7677A
9	Cl-	1	H	Me	Me	H	CCl ₃ , NO ₂ , OH	
10	Cl-	1	Me	H	H	H	CCl ₃ , NO ₂ , OH	
11	Cl-	1	Me	Me	H	H	CCl ₃ , NO ₂ , OH	結晶
12	Cl-	1	Et	Me	H	H	CCl ₃ , NO ₂ , OH	7677A
13	Cl-	0	H	Me	H	H	CCl ₃ , NO ₂ , OH	7677A
14		0	H	Me	Me	H	CCl ₃ , NO ₂ , OH	
15	Cl-	1	Me	Me	Me	H	CCl ₃ , NO ₂ , OH	結晶
16	Cl-	1	Et	Me	H	H	CCl ₃ , NO ₂ , OH	7677A
17	Br-	1	Me	Me	H	H	CCl ₃ , NO ₂ , OH	
18	Cl-	1	H	Me	Me	H	NO ₂ , S-Ph	7677A
19	Cl-	1	Me	Me	Me	H	NO ₂ , S-t-Bu	7677A
20	Cl-	1	Me	H	H	H	NO ₂ , S-	
21	Cl-	1	Me	Me	H	H	NO ₂ , S-	7677A
22	Cl-	1	Me	Me	H	H	NO ₂ , S-	7677A

表-3 (続き)

化合物No.	R ¹	n	R ²	R ³	R ⁴	X	Y	形状
23	Cl-	1	Me	Me	H	H	NO ₂ , S-Me	結晶
24	Cl-	1	Me	Me	H	H	NO ₂ , S-Et	結晶
25	Cl-	1	Me	Me	H	H	NO ₂ , S-n-Pr	
26	Cl-	1	Me	Me	H	H	NO ₂ , S-t-Bu	7677A
27	Cl-	1	Me	Et	H	H	NO ₂ , S-i-Pr	
28	Cl-	1	Me	Me	H	H	NO ₂ , S-	
29	Cl-	1	Et	Me	H	H	NO ₂ , S-	7677A
30	Cl-	1	Et	Me	H	H	NO ₂ , S-	7677A
31	Cl-	1	Et	Me	H	H	NO ₂ , S-	7677A
32	Cl-	1	Et	Me	H	H	NO ₂ , S-t-Bu	7677A
33	Cl-	0	H	Me	H	H	NO ₂ , S-Ph	結晶
34	Cl-	0	H	Me	H	H	NO ₂ , S-	
35	Br-	1	Me	Me	H	H	NO ₂ , S-t-Bu	7677A
36	Br-	1	Me	Me	H	H	NO ₂ , S(O)-t-Bu	
37	Br-	1	Me	Me	H	H	NO ₂ , S(O) ₂ -t-Bu	
38	Br-	1	Me	Me	H	H	NO ₂ , S-CH ₂ Ph	
39	Br-	1	Et	Me	H	H	NO ₂ , S-	結晶
40	Br-	0	H	Me	H	H	NO ₂ , S-	結晶
41	Cl-	1	H	Me	H	H	NO ₂ , S-n-Pr	結晶
42	Cl-	1	Me	Me	H	H	NO ₂ , S-	結晶
43	Cl-	1	Me	Me	H	H	NO ₂ , S-CH ₂ CH ₂ OH	
44	Cl-	1	Et	H	H	H	NO ₂ , S-	

表-3 (続き)

化合物No.	R ¹	n	R ²	R ³	R ⁴	X	Y	形状
45	Cl-	1	Et	Me	H	H	NO ₂ , S-Et	結晶
46	Br-	1	Me	Me	H	H	NO ₂ , S-CH ₂ Ph	
47	Br-	1	Me	Me	H	H	NO ₂ , S-Me	
48		1	H	Me	H	H	NO ₂ , S-CH ₂ -	7677A
49		1	Me	Me	H	H	NO ₂ , S-	7677A
50		1	Et	Me	H	H	NO ₂ , S-t-Bu	7677A
51		1	n-Pr	Me	H	H	NO ₂ , S-t-Bu	
52		0	H	Me	H	H	NO ₂ , S-i-Pr	
53		0	H	Me	H	H	NO ₂ , S-	
54		0	H	Me	Me	H	NO ₂ , S-Et	結晶

1) 融点150~160℃ (分解)

2) 融点155~159℃ (分解)

実施例 4

化合物No.31(20重量%)、キシレン(75重量%)、ポリオキシエチレングリコールエーテル(ノニボル85[®])(5重量%)をよく混合して、乳剤を製造した。

実施例 5

化合物No.11(30重量%)、リグニンスルホン酸ナトリウム(5重量%)、ポリオキシエチレングリコールエーテル(ノニボル85[®])(5重量%)、ホワイカーボン(30重量%)、クレイ(30重量%)をよく混合して、水和剤を製造した。

実施例 6

化合物No.5(3重量%)、ホワイカーボン(3重量%)、クレイ(94重量%)をよく混合して粉剤を製造した。

実施例 7

化合物No.45(10重量%)、リグニンスルホン酸ナトリウム(5重量%)、クレイ(85重量%)をよく粉砕混合し、水を加えてよく練り合わ

せた後、造粒乾燥して粒剤を製造した。

(ト) 発明の効果

本発明は、優れた殺虫剤を提供することにより農業に貢献する。

代理人 弁理士 野 河 信太

